

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日                      2 0 0 2 年 1 2 月    2 日  
Date of Application:

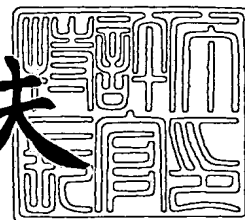
出 願 番 号                      特 願 2 0 0 2 - 3 4 9 8 0 9  
Application Number:  
[ST. 10/C] :                      [ J P 2 0 0 2 - 3 4 9 8 0 9 ]

出      願      人                      双 葉 電 子 工 業 株 式 会 社  
Applicant(s):

2 0 0 3 年 1 1 月    5 日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今 井 康 夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 F002800

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09K 11/18  
H01J 31/15

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

【氏名】 浜田 拓哉

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

【氏名】 板倉 和彦

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

【氏名】 白神 崇生

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

【氏名】 北川 和典

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

【氏名】 高梨 浩和

【発明者】

【住所又は居所】 千葉県茂原市大芝 6 2 9 双葉電子工業株式会社内

【氏名】 土岐 均

【特許出願人】

【識別番号】 000201814

【氏名又は名称】 双葉電子工業株式会社

【代表者】 西室 厚

【電話番号】 0475-32-6001

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 002646

【納付金額】 21,000円

【プルーフの要否】 要

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【書類名】 明細書

【発明の名称】 暖色系発光蛍光体及び暖色系発光蛍光体を使用した蛍光表示管

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 C d を含まない赤色発光蛍光体と、C d を含まない緑色系発光蛍光体とを各種混合率で混合してなる混合蛍光体の発光色が黄色～橙色の暖色系であることを特徴とする暖色系発光蛍光体。

【請求項 2】 前記 C d を含まない赤色発光蛍光体が S r T i O <sub>3</sub> を母体とする赤色発光蛍光体である請求項 1 記載の暖色系発光蛍光体。

【請求項 3】 前記 S r T i O <sub>3</sub> を母体とする赤色発光蛍光体が S r T i O <sub>3</sub> : P r である請求項 2 記載の暖色系発光蛍光体。

【請求項 4】 前記 S r T i O <sub>3</sub> を母体とする赤色発光蛍光体が S r T i O <sub>3</sub> : P r、A l である請求項 2 記載の暖色系発光蛍光体。

【請求項 5】 前記 C d を含まない緑色系発光蛍光体が Z n S : C u、A l 蛍光体、又は Z n S : A u、A l 蛍光体であり、前記 C d を含まない緑色系発光蛍光体の混合率が混合蛍光体の 30.0～50.0 wt % である請求項 1 記載の暖色系発光蛍光体。

【請求項 6】 前記 C d を含まない緑色系発光蛍光体が Z n S : C u 蛍光体又は Z n S : C u、A u、A l 蛍光体であり、前記緑色系発光蛍光体の混合率が 50.0～50.0 wt % である請求項 1 記載の暖色系発光蛍光体。

【請求項 7】 前記 C d を含まない緑色系発光蛍光体が Z n G a <sub>2</sub> O <sub>4</sub> : M n 蛍光体であり、緑色系発光蛍光体の混合率が 50.0～50.0 wt % である請求項 1 記載の暖色系発光蛍光体。

【請求項 8】 前記暖色系発光蛍光体の発光色が緑みの黄色、黄色、黄みの橙、橙、赤みの橙のうちの一つであることを特徴とする請求項 1～7 記載の暖色系発光蛍光体。

【請求項 9】 前記請求項 1～8 に記載の蛍光体をアノード導体上に被着してなるアノード電極と、電子を発生する電子源を真空外囲器中に配設したことを特徴とする蛍光表示管。

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明が属する技術分野】**

本発明は、アノード電圧が1 kV以下の低電圧で駆動する低速電子線用の蛍光体およびこの蛍光体を使用した蛍光表示管（VFD）に関するものであり、特にアノードの蛍光体に環境負荷物質であるCdを含有しない赤色蛍光体と、同じくCdを含有しない緑色系発光蛍光体とを混合し暖色系の黄色～橙色の発光色を得る混合蛍光体に係るものである。

**【0002】****【従来の技術】**

従来の蛍光表示管は、板ガラスから形成されるアノード基板と、このアノード基板に対面して配設される前面板と、前記のアノード基板と前面板の間に設けられる枠状の側面板から成る偏平箱型構造の外囲器中に表示電極が形成されている。該表示電極は、前記アノード基板の内面に形成されたアノード導体と、アノード導体の表面に被着された蛍光体層から成るアノード電極と、このアノード電極の上方にメッシュ状のグリッド電極と、更に上方に電子源としてのフィラメント状のカソード電極が配設されている。

**【0003】**

更に、外囲器の内部は外囲器に設けられた排気孔又は排気チップ管より真空ポンプにより排気された後、排気蓋、排気チップ管の焼き切りにより、封止して高真空状態に維持されている。また、外囲器内の残留ガスを吸収して外囲器内を高真空状態を維持するために、外囲器内にゲッターが配設されている。

しかして、蛍光表示管を駆動して発光させると、すなわち前記カソード電極から電子を放出させて、この電子をグリッド電極により加速・制御させて、アノード電極の蛍光体層に射突させると、蛍光体は発光表示する。

**【0004】**

前記アノードに被着された蛍光体はアノード電圧が数100 V以下の低電圧で発光する各種のものが使用されている。青緑色に発光するZnO：Zn蛍光体が一般的に多く使用されているが、暖色系に発光する蛍光体も使用されている。暖色

系とは黄色～赤色までの発光色を称すが、さらに詳しく説明すると、緑みの黄色、黄色、黄みの橙、橙、赤みの橙、赤等の発光色が有する。暖色系に発光する蛍光体としては  $(Zn_{1-x}Cd_x):Au$ ,  $Al$  蛍光体、(ただし  $x=0.2\sim0.7$ ) が公知である。(例えば、特許文献1参照。) この蛍光体は  $Cd$  の含有量すなわち  $x$  の値により橙色から赤色に発光することが知られている。

#### 【0005】

さらに、暖色系に発光する蛍光体の例として  $(Zn_{1-x}Cd_x):Ag$ ,  $Al$  蛍光体、(ただし  $x=0.3\sim0.9$ ) が公知である。(例えば、特許文献2参照。) この蛍光体は  $Cd$  の含有量すなわち  $x$  の値により黄色から赤色に発光することが知られている。

このように、従来の暖色系に発光する蛍光体は  $ZnCdS$  を母体とする蛍光体が多く使用されていた。

#### 【0006】

さらにまた、混合蛍光体としては、 $ZnCdS:Ag$  赤色蛍光体と、 $ZnS:Cu$ ,  $Al$  緑色蛍光体を混合することにより暖色系の黄色の発光色を出せるようにした蛍光表示管が公知である。(例えば、特許文献3参照。) いずれも、蛍光体の構成成分中に  $Cd$  の元素を含んでいる。

#### 【0007】

##### 【特許文献1】

特開昭56-11984号公報

##### 【特許文献2】

特開昭55-99990号公報

##### 【特許文献3】

特開昭58-84884号公報、第1の実施例

#### 【0008】

##### 【発明が解決しようとする課題】

従来の蛍光表示管で暖色系に発光する蛍光体の構成成分中には  $Cd$  元素が含有している。この  $Cd$  元素は、健康に悪影響を及ぼす、環境負荷物質であることが知られている。真空外囲器中で発光している状態では何ら問題は無いのであるが、

前記蛍光表示管を破壊してゴミとした場合にはCd元素が微量ではあるが放散されるのである。近年、環境負荷物質に対しての意識が高まり、環境負荷物質を製品の材料から撤廃しようという動きがあり、ZnCdSを母体とする蛍光体も規制物質の対象になる可能性がある。

#### 【0009】

そこで本出願人は環境負荷物質であるCd元素を含有していない赤色発光蛍光体、例えばSrTiO<sub>3</sub>を母体とする赤色発光蛍光体を開発したので、このCdを含まない赤色発光蛍光体と同じくCdを含まない緑色系発光蛍光体とを各種混合率で混合して、緑みの黄色、黄色、黄みの橙、橙、赤みの橙等の暖色系に任意に発光させることが可能な蛍光体を提供することを第1の目的としている。

#### 【0010】

また、従来の混合蛍光体は、その構成する蛍光体は全てが、ZnS、又はZnCdSを母体としている。このように、硫黄S成分を母体として含有しているZnS、又はZnCdS蛍光体を硫化物蛍光体と称している。この硫化物蛍光体を蛍光表示管に使用すると、カソード電極からの電子線の射突により硫化物蛍光体が分解して硫黄S成分が管内で飛散する。飛散するとき、この硫黄S成分が直進する性質があるので、フィラメント状のカソードの蛍光体層に面した部分にのみ付着することになる。しかして、カソードにおける前記S成分の付着量が多くなってくると、前記カソードの蛍光体層に面した部分からの電子の放出量すなわちエミッション量が低下することになる。すると、フィラメントの直下の蛍光体層の輝度が低くなるという現象、すなわちフィラメントの直下の蛍光体層が線状に輝度が低くなり目視で他の部分との輝度の違いがわかるという、暗線現象が発生するという問題点を有していることが知られている。この暗線現象は点灯時間の初期には起こらず、累積点灯時間が約1000時間以後に発生する。

#### 【0011】

そこで、混合蛍光体のなかに含有するS成分の割合をなくすか、または、少なくとも、暗線発生時間を遅らせて、暗線発生のない表示品位の良い時間を従来の2倍以上の2000時間以上に長くして、表示品位の向上が図れる暖色系に発光する蛍光体およびこの蛍光体を使用した蛍光表示管を提供することを第2の目的

としている。

【0012】

【課題を解決するための手段】

請求項1に記載された暖色系発光蛍光体は、Cdを含まない赤色発光蛍光体と、Cdを含まない緑色系発光蛍光体とを各種混合率で混合してなる混合蛍光体の発光色が黄色～橙色の暖色系であることを特徴とする。

【0013】

請求項2に記載された暖色系発光蛍光体は、請求項1に記載された前記Cdを含まない赤色発光蛍光体がSrTiO<sub>3</sub>を母体とする赤色発光蛍光体とであることを特徴とする。

【0014】

請求項3に記載された暖色系発光蛍光体は、請求項2に記載された前記SrTiO<sub>3</sub>を母体とする赤色発光蛍光体がSrTiO<sub>3</sub>:Prであることを特徴とする。

【0015】

請求項4に記載された暖色系発光蛍光体は、請求項2に記載された前記SrTiO<sub>3</sub>を母体とする赤色発光蛍光体がSrTiO<sub>3</sub>:Pr、Alであることを特徴とする。

【0016】

請求項5に記載された暖色系発光蛍光体は、請求項1に記載された前記Cdを含まない緑色系発光蛍光体がZnS:Cu, Al蛍光体、またはZnS:Au, Al蛍光体であり、前記Cdを含まない緑色系発光蛍光体の混合率が混合蛍光体の50.0～5.0wt%であることを特徴とする。

【0017】

請求項6に記載された暖色系発光蛍光体は、前記Cdを含まない緑色系発光蛍光体がZnS:Cu蛍光体又は、ZnS:Cu, Au, Al蛍光体であり、緑色系発光蛍光体の混合率が50.0～5.0wt%であることを特徴とする。

【0018】

請求項7に記載された暖色系発光蛍光体は、請求項1に記載の前記緑色系発光蛍



光体が  $ZnGa_2O_4:Mn$  蛍光体であり、緑色系発光蛍光体の混合率が 50.0～51.0 wt %であることを特徴とする。

#### 【0019】

請求項 8 に記載された暖色系発光蛍光体は、請求項 1～7 に記載の前記暖色系発光蛍光体の発光色が緑みの黄色、黄色、黄みの橙、橙、赤みの橙のうちの一つであることを特徴とする。

#### 【0020】

請求項 9 に記載された蛍光表示管は、請求項 1～8 に記載の前記蛍光体をアノード導体上に被着してアノード電極と、電子を発生する電子源を真空外囲器中に配設したことを特徴とする。

#### 【0021】

##### 【発明の実施の形態】

そこで、本発明の暖色系の蛍光体は、環境負荷物質である Cd を含有していない、赤色蛍光体と環境負荷物質である Cd を含有していない緑色系発光蛍光体を混合し、且つ、その混合率を変えることにより、暖色系の発光色の中から目的の発光色を生ずる蛍光体を得ようとするものである。

#### 【0022】

ここで緑色系発光蛍光体とは青緑 (Blue Green)、青みの緑 (Bluish Green)、緑 (Green)、黄みの緑 (Yellowish Green)、黄緑 (Yellow Green)、に発光する蛍光体をさすものと定義する。更に暖色系の発光色とは、緑みの黄色 (Greenish Yellow)、黄色 (Yellow)、黄みの橙色 (Yellowish Orange)、橙色 (Orange) 赤味の橙色 (Reddish Orange) をさすものと定義する。

#### 【0023】

前記 Cd を含有していない、赤色蛍光体の例として、本出願人が開発した  $SrTiO_3$  を母体とする赤色蛍光体がある。この具体例としては  $SrTiO_3:Pr$  蛍光体や  $SrTiO_3:Pr$ 、Al 蛍光体がある。いずれも Cd も S も含まない赤色蛍光体である。また、 $Y_2O_3:Eu$  蛍光体、 $Y_2O_2S:Eu$  蛍光体等もある。

## 【0024】

前記Cdを含まない緑色系発光蛍光体の具体例としてはZnS:Cu, Al蛍光体、ZnS:Au, Al蛍光体、ZnS:Cu蛍光体、ZnS:Cu, Au, Al蛍光体ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>:Mn蛍光体がある。いずれの蛍光体もCdを含まない緑色系発光蛍光体である。

## 【0025】

実施例1(資料NO1～8)

図1に示す実施例について本発明を詳細に説明する。

偏平箱型の外囲器の一部である板ガラスから成るアノード基板1の内面にアルミニウム薄膜で配線導体2を配線パターン形状にフォトリソの手段で形成し、前記配線導体2に導通する位置にスルーホール3を形成した絶縁層4をフリットガラスを主原料とした絶縁ペーストを厚膜印刷法で積層し形成する。次に前記スルーホール3中にAg, Al等の粒子を含有する導電ペースト5を厚膜印刷法で充填した後黒鉛層からなるアノード導体6を厚膜印刷法で形成する。更にアノード導体6上に蛍光体層7を形成する。この蛍光体層7に使用する蛍光体は、前記SrTiO<sub>3</sub>:Pr、Al赤色蛍光体と緑色系発光蛍光体ZnS:Cu, Alを表1に示す(資料NO1～8)の混合比すなわち、赤色蛍光体:緑色系発光蛍光体の混合比が5:95～95:5の混合比で混合することにより目的の発光色が得られる。前記混合蛍光体に、導電材としてIn<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を混合蛍光体に対して3%混合し、有機溶剤を含有するビークルを混合して蛍光体ペーストを作製し、この混合蛍光体ペーストをスクリーン印刷法で前記陽極導体6の表面に被着させて、蛍光体層7を形成し、アノード基板を形成させた。

## 【0026】

前記アノード基板1のアノード電極上にメッシュ状のグリッド8を前記配線導体2と導通するように配設する。又、アノード基板1の両端には金属板から成るカソード支持体9が設けられている。このカソード支持体9にはフィラメント状のカソード10を張架するためのアンカー、サポートが固着されている。

更にゲッターを取り付けるゲッター取り付けタブ11が取り付けられており、このゲッター取り付けタブ11にゲッター12が溶接されて固定されている。前記

アノード基板 1 に側面板 13 と前面板 14 からなる箱型の全面容器を覆いガラス接着剤で封着し、外囲器内を排気して真空状態に形成して蛍光表示管を作製した。

### 【0027】

これらの蛍光表示管をカソード電圧 12V、グリッド電圧、アノード電圧 30V の駆動条件で点灯した結果、表 1 の輝度欄に示すような初期輝度と、及び発光色が得られた。また、発光を色度分析した結果、CIE 色度座標の欄に示す x y データが得られた。

### 【0028】

この結果資料番号が 1～2 までは CIE 色度座標、及び発光色から寒色の緑色系であるが、資料番号が 3～8 までは黄色～橙色の暖色であった。SrTiO<sub>3</sub>:Pr、Al 赤色蛍光体と緑色蛍光体の混合比が赤色蛍光体:緑色蛍光体が 30:70～95:5 の範囲が暖色として使用できることがわかった。この範囲の ZnS:Cu, Al 緑色系蛍光体の含有率は混合蛍光体の 70～5% である。

### 【0029】

#### 【表 1】

表 1 SrTiO<sub>3</sub>:Pr、Al 赤色蛍光体:ZnS:Cu, Al 緑色系蛍光体

資料番号	蛍光体混合比	輝度 Cd/m <sup>2</sup>	CIE 色度座標		発光色
	赤色蛍光体:緑色蛍光体		x	y	
1	5:95	265	0.320	0.588	黄みの緑
2	10:90	244	0.349	0.567	黄みの緑
3	30:70	224	0.448	0.494	緑みの黄
4	50:50	205	0.480	0.490	黄色
5	60:40	188	0.561	0.410	橙色
6	80:20	164	0.620	0.367	赤みの橙
7	90:10	152	0.646	0.388	赤みの橙
8	95:5	146	0.602	0.380	赤みの橙

### 【0030】

実施例 2 (資料 NO9～16)

実施例 1 とは SrTiO<sub>3</sub>:Pr、Al 赤色蛍光体と組み合わせる緑色蛍光体が異なるだけで、蛍光表示管の構成、駆動方法は同じであるので説明を省略する。

蛍光体は、 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、Al 赤色蛍光体と  $\text{ZnS}:\text{Au}$ 、Al 緑色系蛍光体の組み合わせである。混合比も実施例 1 と同じ赤色蛍光体：緑色系蛍光体が 5：95～95：5 であり、蛍光表示管に実装した結果、表 2 に示すような初期輝度と CIE 色度座標、発光色のデータ-が得られた。

【0031】

【表 2】

表 2  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、Al 赤色蛍光体： $\text{ZnS}:\text{Au}$ 、Al 緑色系蛍光体

資料番号	蛍光体混合比	輝度	CIE 色度座標		発光色
	赤色蛍光体：緑色蛍光体	$\text{Cd}/\text{m}^2$	x	y	
9	5：95	169	0.382	0.550	黄みの緑
10	10：90	167	0.395	0.541	黄みの緑
11	30：70	161	0.448	0.500	緑みの黄
12	50：50	160	0.450	0.465	黄色
13	60：40	158	0.476	0.478	黄色
14	80：20	146	0.600	0.384	橙色
15	90：10	143	0.634	0.357	赤みの橙
16	95：5	142	0.652	0.344	赤みの橙

【0032】

この結果資料番号が 9～10 までは緑色系であるが、資料番号が 11～16 までは黄色～橙色の暖色系であった。 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、Al 赤色蛍光体と  $\text{ZnS}:\text{Au}$ 、Al 緑色系蛍光体の混合比が赤色蛍光体：緑色系蛍光体が 30：70～95：5 の範囲が本願の暖色系として使用できることが知見した。この範囲の緑色系蛍光体の含有率は混合蛍光体の 70～5% である。

【0033】

実施例 3（資料 NO 17～24）

実施例 1 とは赤色蛍光体と組み合わせる緑色蛍光体が異なるだけで、蛍光表示管の構成、駆動方法は同じであるので説明を省略する。蛍光体は、 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、Al 赤色蛍光体と  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  緑色系蛍光体の組み合わせである。混合比も実施例 1 と同じ赤色蛍光体：緑色系蛍光体が 5：95～95：5 であり、蛍光表示管に実装した結果、表 3 に示すような輝度と CIE 色度座標、発光色のデータ-が得られた。

【0034】

【表 3】

表 3  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Al}$  赤色蛍光体： $\text{ZnS}:\text{Cu}$  緑色系蛍光体

資料番号	蛍光体混合比	輝度 $\text{Cd}/\text{m}^2$	CIE 色度座標		発光色
			x	y	
17	5 : 95	197	0.294	0.523	黄みの緑
18	10 : 90	194	0.308	0.516	黄みの緑
19	30 : 70	182	0.370	0.484	黄緑
20	50 : 50	176	0.450	0.460	黄色
21	60 : 40	164	0.480	0.428	黄みの橙色
22	80 : 20	152	0.567	0.383	橙色
23	90 : 10	146	0.617	0.357	赤みの橙
24	95 : 5	143	0.643	0.344	赤みの橙

## 【0035】

この結果資料番号が 17～19 までは緑色系であるが、資料番号が 20～24 までは黄色～橙色の暖色系であった。 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Al}$  赤色蛍光体と  $\text{ZnS}:\text{Cu}$  緑色系蛍光体の混合比が赤色蛍光体：緑色系蛍光体が 50 : 50～95 : 5 の範囲が本願の暖色系として使用できることが知見した。この範囲の緑色系蛍光体の含有率は混合蛍光体の 50～5 % である。

## 【0036】

実施例 4（資料 NO 25～32）

実施例 1 とは赤色蛍光体と組み合わせる緑色蛍光体蛍光体が異なるだけで、蛍光表示管の構成、駆動方法は同じであるので説明を省略する。蛍光体は、 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Al}$  赤色蛍光体と  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ 、 $\text{Au}$ 、 $\text{Al}$  緑色系蛍光体の組み合わせである。混合比も実施例 1 と同じ赤色蛍光体：緑色系蛍光体が 5 : 95～95 : 5 であり、蛍光表示管に実装した結果、表 4 に示すような初期輝度と CIE 色度座標、発光色が得られた。

## 【0037】

【表 4】

表 4  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Al}$  赤色蛍光体 :  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  緑色系蛍光体

資料番号	蛍光体混合比	輝度 $\text{Cd}/\text{m}^2$	CIE 色度座標		発光色
			x	y	
25	5 : 95	197	0.304	0.610	黄みの緑
26	10 : 90	194	0.317	0.599	黄みの緑
27	30 : 70	182	0.378	0.533	黄緑
28	50 : 50	172	0.475	0.494	黄色
29	60 : 40	164	0.485	0.471	黄色
30	80 : 20	152	0.570	0.406	橙色
31	90 : 10	146	0.618	0.370	赤みの橙
32	95 : 5	143	0.643	0.350	赤みの橙

## 【0038】

この結果資料番号が 25～27 までは緑色系であるが、資料番号が 28～32 までは黄色～橙色系の暖色であった。 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Al}$  赤色蛍光体と  $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  緑色系蛍光体の混合比が赤色蛍光体 : 緑色系蛍光体が 50 : 50～95 : 5 の範囲が本願の暖色系として使用できることが知見した。この範囲の緑色蛍光体の含有率は混合蛍光体の 50～5 % である。

## 【0039】

## 実施例 5

実施例 1 とは赤色蛍光体と組み合わせる緑色蛍光体蛍光体が異なるだけで、蛍光表示管の構成、駆動方法は同じであるので説明を省略する。蛍光体は、 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Al}$  赤色蛍光体と S 元素を含まない  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  緑色系蛍光体の組み合わせである。混合比も実施例 1 と同じ赤色蛍光体 : 緑色系蛍光体が 5 : 95～95 : 5 であり、蛍光表示管に実装した結果、表 5 に示すような初期輝度と CIE 色度座標、発光色が得られた。

## 【0040】

【表 5】

表 5  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Al}$  赤色蛍光体： $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  緑色系蛍光体

資料番号	蛍光体混合比	輝度	CIE 色度座標		発光色
	赤色蛍光体：緑色系蛍光体	$\text{Cd}/\text{m}^2$	x	y	
33	5：95	102	0.139	0.396	青みの緑
34	10：90	104	0.177	0.668	緑
35	30：70	112	0.314	0.574	黄緑
36	50：50	119	0.450	0.462	黄色
37	60：40	124	0.486	0.456	黄色
38	80：20	132	0.584	0.389	橙色
39	90：10	136	0.628	0.359	赤みの橙
40	95：5	138	0.649	0.344	赤みの橙

## 【0041】

この結果資料番号が33～35までは緑色系であるが、資料番号が36～40までは黄色～橙色系の暖色であった。 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Al}$  赤色蛍光体と  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  緑色系蛍光体の混合比が赤色蛍光体：緑色系蛍光体が50：50～95：5の範囲が本願の暖色系として使用できることが知見した。この範囲の緑色蛍光体の含有率は混合蛍光体の50～5%である。

## 【0042】

次に暗線発生メカニズムは従来例で説明した通りに硫化物蛍光体を使用すると初期には発生しないが、駆動時間が累積してくると、次第に硫化物がフィラメントの蛍光体層側に堆積してその部分からのエミッションが少なくなり、フィラメント直下の蛍光体層の輝度が低下してくる。約10%以上の輝度差が出てくると目視でもわかるようになり、暗線現象が認識できるのであるが、発生までの駆動時間の累積が2000時間以上であれば実用に耐えうる。

## 【0043】

表6は従来の  $(\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x)$  を母体とする蛍光体のみの暖色系蛍光体と、本願発明の  $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、 $\text{Al}$  赤色蛍光体と緑色系の硫化物蛍光体との混合蛍光体実施例1、

実施例2、実施例4の混合比と暗線発生時間の関係をしめす表である。また、図2は表6を図面に表したものである。

以上の結果から本発明の硫化物蛍光体の混合比が混合蛍光体の70%以下であれ

ば暗線発生は2000時間以上経過してから発生することがわかる。

【0044】

【表6】

表6 暗線発生時間

	従来例	本願混合蛍光体		
蛍光体混合比	ZnCdS	実施例1	実施例2	実施例4
	1200			
5:95		1630	1630	1400
10:90		1700	1720	1600
30:70		2500	2460	2320
60:40		5200	5100	4600
80:20		9700	6500	5230
90:10		9800	8000	6450
95:5		9900	8200	7500

尚、実施例3は実施例4と略同じ値であったので省略した。また、実施例5の $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$ 緑色蛍光体はS元素を含んでない非硫化物蛍光体であるので暗線発生は起こらない。

【0045】

以上、赤色蛍光体の例として $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、Al蛍光体の実施例で本願発明を説明したが、 $\text{SrTiO}_3$ を母体とする赤色蛍光体であれば同様の効果を示す。その例としては $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 蛍光体、 $\text{SrTiO}_3:\text{Pr}$ 、Ga蛍光体等がある。また、赤色蛍光体の他の例として、 $\text{Y}_2\text{O}_3:\text{Eu}$ 蛍光体、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Eu}$ 蛍光体 $\text{SnO}_2$ 蛍光体等もある。さらに、緑色系蛍光体としては前述の蛍光体以外でもCd元素を含まない $\text{Zn}(\text{Ga}, \text{Al})_2\text{O}_4$ 緑色蛍光体等であれば同様の効果が得られる。

【0046】

【発明の効果】

本発明は、以上説明したようにCd元素を含まない赤色蛍光体、例えば、 $\text{SrTiO}_3$ を母体とする蛍光体とCd元素を含まない緑色系蛍光体を所定の割合で混合して蛍光表示管に使用したので環境負荷物質を含まない地球環境に優しい暖色系の発光が得られる蛍光体及びこの蛍光体を使用した蛍光表示管を提供できるという効果を有する。



さらに、混合蛍光体中にS成分の割合が従来の暖色系の蛍光体に比べて少ないか、ゼロであるので、暗線発生がなくなるか、暗線発生時間が従来より遅くなり、表示品位が向上する蛍光表示管を提供できるという効果を有する。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の蛍光表示管の一部拡大断面図である。

【図 2】

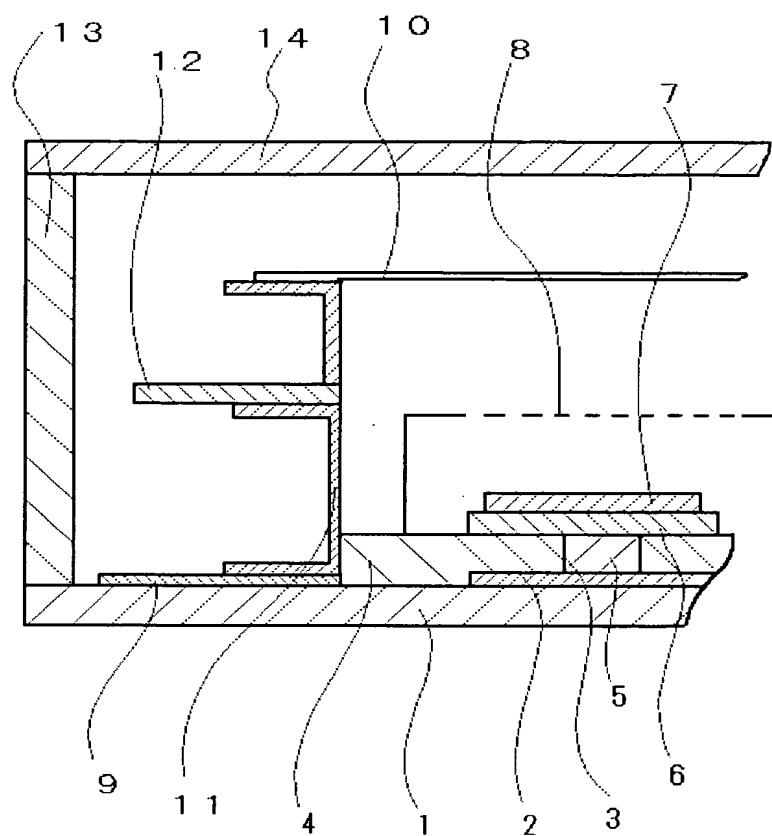
本発明の混合蛍光体の混合比と暗線発生時間との関係を示すグラフである。

【符号の説明】

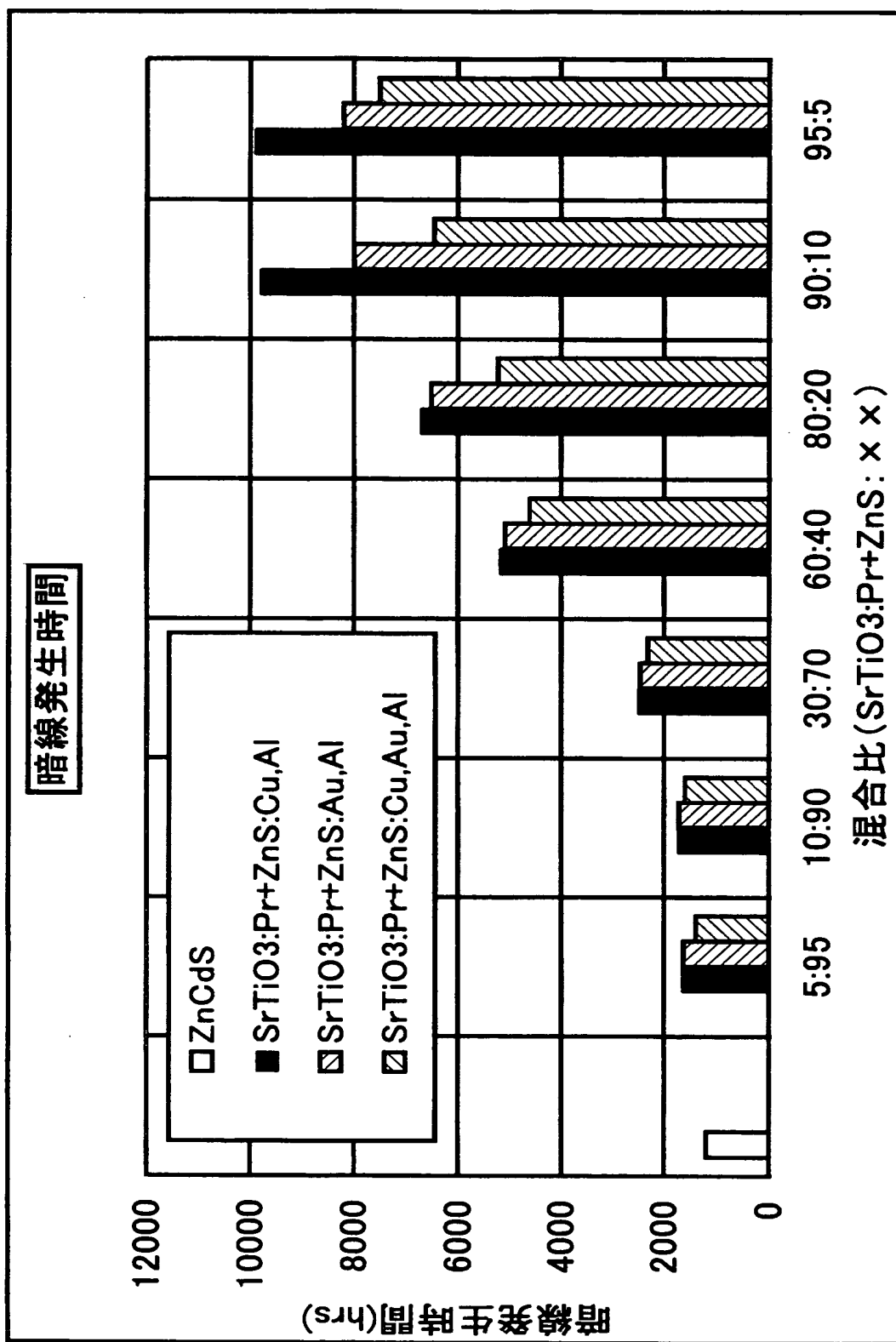
1 . . . . アノード基板    6 . . . . 陽極導体    7 . . . 蛍光体層    1 0 . . .  
カソード

【書類名】 図面

【図 1】



【図 2】



【書類名】 要約書

【要約】

【目的】 環境負荷物質であるCd元素を含有していない赤色発光蛍光体とCdを含まない緑色系発光蛍光体とを各種混合率で混合して、緑みの黄色、黄色、黄みの橙、橙、赤みの橙等の暖色系に発光し、暗線発生現象を無くすか、また暗線発生時間を遅らせ、表示品位の向上する蛍光体及び蛍光表示管を提供することを目的としている。

【構成】  $\text{SrTiO}_3$  を母体とする赤色発光蛍光体と、Cdを含まない緑色系発光蛍光体である、 $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}$  蛍光体、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$  蛍光体、 $\text{ZnS}:\text{Cu}$ ,  $\text{Au}$ ,  $\text{Al}$  蛍光体から選ばれた一つとを50.0～5.0%混合率で混合して、発光色を黄色～橙色の暖色系に形成した地球環境に優しい蛍光体及びこの蛍光体を使用した蛍光表示管。

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 4 9 8 0 9
受付番号	5 0 2 0 1 8 2 1 6 2 5
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 3 日

## &lt; 認定情報・付加情報 &gt;

【提出日】	平成14年12月 2日
-------	-------------

次頁無

特願 2 0 0 2 - 3 4 9 8 0 9

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[ 0 0 0 2 0 1 8 1 4 ]

1 . 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

千葉県茂原市大芝 6 2 9

氏 名

双葉電子工業株式会社